



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08F 220/04, C11D 3/37	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/62971 (43) Date de publication internationale: 9 décembre 1999 (09.12.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01279 (22) Date de dépôt international: 1er juin 1999 (01.06.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/06939 3 juin 1998 (03.06.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): GANCET, Christian [FR/FR]; 4, rue de la Digue, F-64140 Lons (FR). PIRRI, Rosangela [FR/FR]; Chemin Romse-Passad, F-64121 Mon- tardon (FR). BOUTEVIN, Bernard [FR/FR]; 2, rue Anselme Mathieu, F-34090 Montpellier (FR). LOUBAT, Cédric [FR/FR]; Terrasse de l'Oliveraie, 1, rue de l'Oliveraie, F-34790 Grabels (FR). LEPETIT, Jean [FR/FR]; Résidence Chappe, Bâtiment 7, F-13190 Allauch (FR). (74) Mandataire: SARRAF, Tarek; Elf Atochem S.A., Dépt. Propriété Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SI, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: POLYACRYLATES WITH IMPROVED BIODEGRADABILITY (54) Titre: POLYACRYLATES A BIODEGRADABILITE AMELIOREE (57) Abstract <p>The invention concerns novel biodegradable polymers based on carboxylic polyacid containing fragile and degradable sites. Said polymers are linear or branched. They can be used in various applications, in particular in detergent compositions.</p> (57) Abrégé <p>On décrit des nouveaux polymères biodégradables à base de polyacide carboxylique contenant des sites fragiles et dégradables. Ces polymères sont linéaires ou ramifiés. Ils peuvent être utilisés dans des applications diverses, en particulier dans les compositions détergentes.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Bésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

POLYACRYLATES A BIODEGRADABILITE AMELIOREE

L'invention se rapporte aux polymères biodégradables et en particulier aux polyacrylates à biodégradabilité améliorée.

5 Les polyacrylates de l'invention peuvent être utilisés dans diverses applications et en particulier dans les compositions détergentes.

De manière générale, les compositions détergentes font intervenir un certain nombre de produits chimiques. Ceux-ci doivent être biodégradables pour ne pas nuire à l'environnement. Traditionnellement, les compositions
10 détergentes et les agents de nettoyage contiennent des phosphates. Ceux-ci sont très efficaces et relativement non toxiques, cependant ils provoquent l'eutrophisation des milieux aquatiques naturels.

Les phosphates ont été en partie remplacés dans les formulations pour la détergence par des polymères tels que les polyacides acryliques ou
15 les copolymères à base d'acide acrylique et d'anhydride maléique.

Bien que les polyacrylates utilisés actuellement ne posent pas ce problème, leur absence de biodégradabilité rapide provoque une accumulation dans le milieu naturel (Swift, polymer Degradation and Stability
45, 215 - 231, 1994).

20 On ne connaît pas de toxicité associée a priori à ces polymères, mais leur effet à long terme est incertain, et cette incertitude a contribué à la mise en place de nombreux travaux de recherche destinés à améliorer leur biodégradabilité.

Il est clairement établi que les polymères hydrophiles, comme
25 l'alcool polyvinylique sont rapidement dégradés par les micro-organismes (Macromol. Chem. Phys. 196, 3437, 1995). Il est également connu que les polyacides acryliques de masse moyenne en poids inférieure à 1000 présentent une meilleure biodégradabilité que leurs homologues supérieurs (Swift, Ecological Assesment of Polymer 15, 291 - 306, 1997).

30 EP 0497611 décrit la préparation de terpolymères biodégradables et des compositions les contenant. Ces terpolymères sont à base d'acétate de vinyle, d'acide acrylique et d'anhydride maléique. Ils présentent des masses moyennes en poids inférieures à 20 000.

US 5318719 décrit une nouvelle classe de matériaux biodégradables
35 basée sur le greffage de polymères contenant des fonctions acides sur un support biodégradable à base de polyoxyalkylène.

D'autres travaux indiquent que les chaînes comportant des hétéroatomes sont plus facilement dégradées que les chaînes carbonées.

Ainsi, US 4923941 décrit des copolymères biodégradables contenant des fonctions acides carboxyliques et des hétérocycles, ainsi que les compositions de détergents les contenant.

La demanderesse vient maintenant de trouver qu'on peut améliorer
5 la dégradabilité des polymères précédemment décrits en insérant dans la chaîne principale des sites de fragilité. Ces sites seront rapidement rompus par les micro-organismes du milieu naturel, pour conduire aux séquences acryliques de masse suffisamment faible pour être facilement biodégradables.

La demanderesse a trouvé que le fait d'insérer dans une chaîne
10 acrylique des centres riches en électrons, tels que les doubles liaisons, rend la chaîne acrylique plus fragile vis-à-vis des micro-organismes et améliore ainsi sa biodégradabilité.

Il est par ailleurs bien connu que si les chaînes carbonées sont très résistantes chimiquement, et biologiquement, ceci n'est vrai que dans le cas
15 des chaînes saturées. En effet, si une chaîne comporte des liaisons multiples (riches en électrons), celles-ci, facilement oxydables, et chimiquement réactives, constitueront les premiers sites de coupure de la molécule. Parmi les liaisons multiples, les doubles liaisons carbone-carbone apparaissent comme les plus facilement utilisables.

20 L'invention concerne les polymères hydrophiles à biodégradabilité améliorée, en particulier les polyacrylates contenant des sites riches en électrons facilement oxydables.

Les polymères de l'invention contiennent :

- de 70 à 99 % en poids de motifs dérivés par polymérisation d'au
25 moins un monomère A portant une fonction acide carboxylique ou une fonction équivalente

- de 1 à 30 % en poids de motifs dérivés par polymérisation d'au
moins un monomère B portant un groupe riche en électrons ou une fonction
susceptible d'introduire un groupe riche en électrons dans la chaîne
30 principale

- de 0 à 29 % en poids de motifs dérivés par polymérisation d'au
moins un monomère C copolymérisable avec A et B, mais différent de A et
de B.

Ils peuvent contenir aussi un agent de transfert limitateur de chaîne.

35 Quelque soit les monomères A, B et C, le polymère final doit rester hydrophile.

Le monomère A est choisi dans le groupe constitué de monomères portant au moins un acide carboxylique et leurs dérivés tels que les sels et

les anhydrides d'acides. A titre indicatif et non limitatif on peut citer l'anhydride maléique, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, et leurs sels.

Le monomère A préféré selon l'invention est l'acide acrylique.

5 Le monomère B est choisi dans le groupe constitué :

par les monomères portant deux doubles liaisons conjuguées tels que le butadiène, l'isoprène, le chloroprène, le diméthylbutadiène, le cyclohexadiène, l'acide butadiène carboxylique et l'acide butadiène dicarboxylique, et

10 par les monomères portant une triple liaison tels que l'acétylène, l'acide acétylène carboxylique et l'acide acétylène dicarboxylique.

Le monomère B préféré de l'invention est l'isoprène.

Le monomère C, différent de A et de B, est choisi dans le groupe
15 contenant les monomères copolymérisables avec A et B tels que les monomères vinyliques, acryliques, styréniques et leurs dérivés.

La répartition dans le polymère final, des sites fragiles apportés par le monomère B, dépend à la fois de la réactivité relative propre aux différents monomères présents, et au rapport des concentrations relatives
20 en monomère A, monomère B et éventuellement autres monomères C.

Les polymères de l'invention peuvent être linéaires ou ramifiés. Ils peuvent être aussi partiellement réticulés.

Les polyacides acryliques partiellement neutralisés et réticulés à l'aide d'une molécule contenant au moins deux fonctions réactives avec les
25 acides carboxyliques et contenant les sites fragiles décrits précédemment constituent un parfait exemple de polymères ramifiés à biodégradabilité améliorée selon l'invention.

Parmi ces derniers on peut citer les produits généralement utilisés comme absorbants de liquides aqueux et désignés souvent par super
30 absorbants (SAP).

Les polymères de l'invention peuvent être obtenus par la polymérisation conjointe :

de 70 à 99 % en poids d'au moins un monomère A,
de 1 à 30 % en poids d'au moins un monomère B, et
35 de 0 à 29 % en poids d'au moins un monomère C.

Les monomères A, B et C sont ceux décrits précédemment.

La polymérisation peut être conduite en solution dans un solvant organique ou en présence d'eau. A titre indicatif sont décrits ci-après ces deux modes de synthèse pour l'obtention d'un produit linéaire :

- en présence de solvant organique :

5 La polymérisation a lieu dans le tétrahydrofuranne (THF). Lorsque la polymérisation est réalisée en batch le mélange des monomères est introduit dans le solvant, ainsi que l'initiateur (azo-bis-isobutyronitrile, AIBN) et le cas échéant un agent de transfert tel que l'acide thioglycolique (ATG) ou un autre thiol.

10 Après dégazage et mise sous azote, la réaction est déclenchée par élévation de la température à 70°C.

Les monomères A, B et éventuellement C peuvent être introduits en continu à l'aide d'une pompe doseuse dans le réacteur tout au long de la réaction avec pour objectif de mieux répartir le monomère fonctionnel tout
15 au long de la chaîne et d'obtenir ainsi un polymère plus homogène en composition.

Après réaction et concentration du THF à l'évaporateur rotatif, le polymère est précipité, et séché à l'étuve sous vide.

- en présence d'eau :

20 Sont introduits dans l'eau, le mélange des monomères, l'initiateur (persulfate de potassium, K₂S₂O₈) et le cas échéant un agent de transfert tel que l'acide thioglycolique (ATG) ou un autre thiol.

Après dégazage et mise sous azote, la réaction est déclenchée par élévation de la température à 70 ou 80°C.

25 Après polymérisation, le produit est récupéré par évaporation et séchage sous vide.

La biodégradabilité des produits obtenus est examinée de la manière suivante :

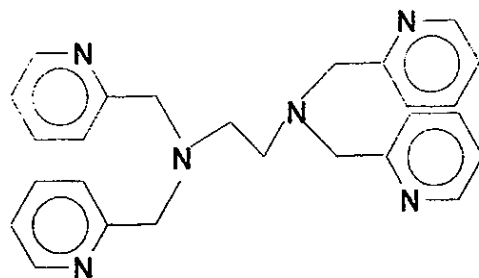
Evaluation de la dégradabilité

30 Pré-screening oxydatif

Ce test est destiné à évaluer la sensibilité des nouveaux enchaînements à l'action de dégradation oxydative des enzymes microbiennes.

35 Dans la mesure où les enzymes d'oxydation ne sont ni faciles à mettre en oeuvre, ni disponibles commercialement, la méthode de test décrite ci-après utilise des complexes métalliques, analogues d'enzymes d'oxydation et en particulier le TPEN N,N,N',N' tétraméthylpyridine 1,2-

éthylène diamine ou N,N,N',N' tétrakis-(2 pyridylméthyl) éthane 1,2 diamine.



associé au Fe III.

5 Les conditions réactionnelles utilisées pour le test de dégradabilité sont les suivantes :

	Polymères à tester	: 1 mg/ml (volume de l'essai 10 ml)
	TPEN associé à Fe III	: 0,05 mM
	TPEN libre	: 0,5 mM
10	H ₂ O ₂	: 100 mM
	pH	: 7
	Température	: 50°C
	Durée	: 4 h

L'évaluation du niveau de dégradation obtenu est faite par
15 chromatographie liquide dans les conditions suivantes :

	Colonne	: TSK 3000 Tosohaas
	Eluant	: H ₃ CCOONa 0,1 M
	Débit	: 0,5 ml/min.
	Injection	: 25 µl après filtration à 0,22 µ
20	Détection	: Réfractomètre différentiel
	Acquisition donnée	: Peaknet Dionex.

L'étalonnage de la colonne est réalisé grâce à des étalons de polyacrylates (Polymer Laboratories).

25 La dégradabilité du polymère dans les conditions du test est mesurée par le déplacement du pic observé en chromatographie liquide vers les masses moléculaires plus faibles.

Ce déplacement est quantifié à travers un indice de dégradabilité
1000, défini de la façon suivante :

	- Masse initiale du polymère	: M _i
30	- Masse finale du polymère	: M _f
	- Nombre de coupures	: N _c
	- Degré polymérisation initial	: D _p = $\frac{M_i}{M_{\text{mono}}}$

- avec M_{mono} : masse du monomère "moyen"

- Indice de dégradabilité : $I_{1000} = \frac{N_c}{D_p} \times 1000$

soit : $I_{1000} = \left(\frac{M_i}{M_f} - 1 \right) \times \frac{M_{\text{mono}}}{M_i} \times 1000$

Dégradation microbiologique

5 Cultures expérimentales

Des cultures *Candida tropicalis* sont réalisées sur milieu liquide comprenant de l'extrait de malt (20 g.l⁻¹) et incubées à 30°C sous agitation axiale pendant 48 heures.

10 Ces cultures sont centrifugées à 18000 rpm pendant 15 minutes, le culot est lavé avec du tampon phosphate 0,1 M pH6 et à nouveau centrifugé comme décrit précédemment. Cette dernière opération est réalisée une deuxième fois afin d'éliminer efficacement tout substrat résiduel.

Méthode de Warburg

15 L'évaluation de la respiration de *C. tropicalis* sur un polyacrylate s'effectue dans des fioles de Warburg (contenance totale de 3 ml) comprenant 1,3 ml de tampon phosphate 0,1 pH6, 1 ml de suspension de levure (environ 3 mg poids sec) et 0,5 ml de polyacrylate à 1,12 g.l⁻¹ (concentration finale de 200 ppm).

20 Des tests témoins sont effectués en parallèle :

- une fiole ne contenant que du tampon phosphate (2,8 ml) permet de mesurer les variations de pression atmosphérique

- la respiration endogène est mesurée dans une fiole ne contenant que du tampon phosphate (1,8 ml) et la suspension de levure (1 ml)

25 - la respiration due à des contaminants éventuellement présents dans la solution d'acrylate est également évaluée par un test comprenant l'acrylate (0,5 ml) et le tampon phosphate (2,3 ml).

Les fioles sont soumises à agitation dans un bain-marie à 30°C.

30 Les mesures de variations de pression dues à l'apparition de CO₂, révélateur du métabolisme de l'acrylate par la levure, sont effectuées toutes les 15 minutes.

Cultures de *C. tropicalis* sur polyacrylate

35 Deux types de culture sont mises en oeuvre : des cultures comprenant exclusivement le polyacrylate comme source de carbone et des cultures l'associant à l'extrait de levure. Le premier cas permet de révéler l'utilisation du composé par le microorganisme. Le second vise à optimiser

cette utilisation afin d'augmenter le rendement de dégradation en favorisant le développement de la levure.

Dans les deux cas, ces milieux comportent un milieu minéral classique (MgSO_4 ; $7\text{H}_2\text{O}$ 3 g ; CaCl_2 $2\text{H}_2\text{O}$ 0,1 g ; NaCl 1 g ; FeSO_4 $7\text{H}_2\text{O}$ 0,1 g ; ZnSO_4 $7\text{H}_2\text{O}$ 0,1 g ; CoCl_2 0,1 g ; CuSO_4 $5\text{H}_2\text{O}$ 10 mg ; $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ $12\text{H}_2\text{O}$ 10 mg ; H_3BO_3 10 mg ; Na_2MoO_4 $2\text{H}_2\text{O}$ 2 mg ; q.s.p. 1 l eau distillée) associé à du tampon phosphate 0,1.M ; pH6 dans les proportions 2/98. Le polyacrylate est à une concentration finale de 500 ppm.

10 L'extrait de levure éventuellement ajouté possède une concentration finale de 200 ppm. Cette concentration peut être augmentée jusqu'à 500 ppm si le développement reste trop faible. Les fioles sont incubées à 30°C sous agitation transversale et sont repiquées au bout d'une semaine. Les cultures se poursuivent alors pendant 15 jours dans les mêmes conditions.

15 Evaluation de l'aptitude à la complexation du calcium

Le principe de ce test consiste à mesurer l'aptitude d'un polymère donné à empêcher la formation d'un précipité de CaSO_4 à partir de sulfate de sodium et de chlorure de calcium.

Le protocole utilisé est le suivant :

20 Deux solutions aqueuses sont préparées à partir d'eau distillée, pour contenir les sels suivants :

Solution A : CaCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$ 64,9 g/l + MgCl_2 0,5 g/l

Solution B : Na_2SO_4 62,7 g/l

Dans un flacon de 500 ml, on introduit 400 ml d'eau distillée à laquelle on ajoute 50 ml de solution A, progressivement, en agitant, et ensuite 50 ml de solution B. Dans un flacon servant de témoin, on n'ajoute plus rien, tandis que dans les autres flacons, on ajoute une certaine quantité d'agent antitartre. Au temps $t = 0$, après homogénéisation des solutions, on prélève quelques ml de solution et on y dose le calcium et le magnésium. 25 Les flacons sont bouchés puis laissés au repos pendant 7 jours. On prélève alors quelques ml de liqueur surnageante et on redose le calcium et le magnésium. 30

La concentration des ions est mesurée par spectrométrie d'émission à l'aide de la technique ICP (Inductively Coupled Plasma).

35 Les résultats obtenus sont exprimés en ppm de calcium dans les solutions au temps 0 et après 7 jours de contact.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Exemple 1 (comparatif)

Copolymère acide acrylique (AA)/monomère vinylique en phase solvant

Dans un ballon bicol de 100 ml muni d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote, on introduit 50 ml de tétrahydrofurane (THF), 5,76 g d'acide acrylique, 0,98 g d'anhydride maléique, 2 g d'éthylène-glycol-vinyl-éther (EGVE), 0,296 g d'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN).

Le mélange réactionnel est dégazé par une succession de cycles de vide et d'azote, puis placé dans un bain d'huile thermostaté à 70°C.

Après 12 heures de réaction, le mélange réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif puis précipité (2 fois), filtré (fritté 5), et séché à l'étuve sous vide ($5 \cdot 10^{-2}$ bar) pendant un minimum de six heures.

Résultats

Réf.	Composition	T°C	Agent transfert	Amorceur	I ₁₀₀₀
BG 78	AA80/AM10/EGVE10	68 (reflux)	non	AIBN	56

Dégradabilité oxydative

Dans les conditions du test, le produit obtenu présente un indice de dégradabilité I₁₀₀₀ égale à 56, ce qui est un résultat supérieur aux polyacrylates de référence dont le I₁₀₀₀ se situe entre 18 et 26 dans les mêmes conditions.

De même, un copolymère commercial de méthyl-vinyl-éther et d'anhydride maléique, le Gantrez, présente un I₁₀₀₀ de 46,5 ce qui confirme bien la dégradabilité des copolymères polycarboxyliques-vinylques.

Enfin, un homopolymère d'alcool polyvinylique présentant une très bonne biodégradabilité présente un I₁₀₀₀ de 212,1 que l'on peut donc considérer comme la borne supérieure dans les conditions du test.

Exemple 2

Copolymère AA/isoprène en phase solvant

1. Synthèse en batch à reflux du solvant (68°C)

Dans un tube de Schlenck de 100 ml, on introduit 20 ml de tétrahydrofurane, 2,88 g d'acide acrylique, 0,68 g d'isoprène, 0,082 g d'AIBN et 0,131 g d'acide thioglycolique (ATG) comme agent de transfert si nécessaire.

Le mélange réactionnel est dégazé par une succession de cycles de vide et d'azote, puis placé dans un bain d'huile thermostaté à 70°C.

Après 12 heures de réaction, le mélange réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif puis précipité. (2 fois), filtré (fritté 5), et séché à l'étuve sous vide ($5 \cdot 10^{-2}$ bar) pendant un minimum de six heures.

Deux produits ont été préparés selon ce mode. Ils portent les
5 références BG 70 et BG 115.

2. Synthèse en semi continu en réacteur sous pression (70°C ; 2,5 bars)

Dans un réacteur en inox de 500 ml pouvant tenir à une pression minimale de 5 bars muni d'un barreau aimanté d'agitation, on introduit 0,6g
10 d'AIBN, 33,5g d'acide acrylique et 90g de THF.

Le réacteur est fermé hermétiquement par un couvercle à 8 vis surmonté d'un manomètre et d'une vanne utilisable pour l'introduction de liquides et pour le dégazage du réacteur.

On monte la pression à 2,5 bars dans le réacteur par introduction
15 d'azote.

On pèse dans un flacon, thermostaté par un bain de glace 7,5 g d'isoprène et 180 g de THF. On place le flacon rempli sur une balance pour suivre la diminution de masse correspondant à la quantité introduite dans le réacteur. Le flacon est relié à une pompe doseuse, elle même reliée au
20 réacteur. On purge les tuyaux de raccordement, on place le réacteur dans un bain d'huile thermostaté à 70°C et agité magnétiquement. La pression risque d'augmenter un peu, elle ne doit pas dépasser 5 bars. Puis on commence à introduire le mélange THF/isoprène dans le réacteur. L'addition va durer 180 min et la réaction va encore être maintenue à 70°C pendant
25 17 heures supplémentaires

En fin de réaction le réacteur est placé dans un bain de glace afin de diminuer la pression interne, après 30 minutes il est dégazé.

Le mélange réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif puis précipité (2 fois), filtré (fritté 5), et séché à l'étuve sous vide ($5 \cdot 10^{-2}$ bar)
30 pendant un minimum de six heures.

Le produit obtenu porte la référence CL 56.

Résultats

Réf.	Composition	T°C	Agent transfert	Amorceur	I1000
BG 70	AA80/Isopr20	68 (reflux)	non	AIBN	48,6
BG115	AA80/Isopr20	68 (reflux)	oui	AIBN	62,4
CL 56	AA80/Isopr20	70	non	AIBN	50

Dégradabilité oxydative

Dans les conditions du test, les produits obtenus présentent un indice de dégradabilité I₁₀₀₀ qui se situe entre 48,6 et 62,4, ce qui est un résultat supérieur aux polyacrylates de référence dont le I₁₀₀₀ se situe entre 18 et 26 dans les mêmes conditions. Ceci est vérifié avec ou sans la présence d'un agent de transfert. Ces résultats montrent que la dégradabilité de ce type de copolymère dans le test d'oxydation est d'un niveau tout à fait équivalent aux structures décrites dans l'exemple 1 correspondant à EP 497611.

Dégradabilité microbiologique

Le copolymère AA/Isoprène (BG70) a par ailleurs été évalué en dégradation microbiologique dans les conditions décrites précédemment. Deux types de résultat ont été obtenus.

a - Test de respiration

Le copolymère a été utilisé comme substrat carboné pour des cultures de *Candida tropicalis*, comparativement à du glucose substrat témoin facilement métabolisé, et à un polyacrylate de référence.

Les valeurs de respiration obtenues sont les suivantes :

Référence	Composition	Respiration, μ l O ₂ /h.g de cellules
Glucose	-	17,3
BG70	AA80/Isoprène20	5,1
Norasol 4500	Homopolymère AA	0

Comparativement à un polyacrylate standard qui ne provoque aucune respiration, le copolymère avec l'isoprène présente un taux spécifique de respiration proche de 30 % de celui du glucose, ce qui indique une nette amélioration de la biodégradabilité.

b - Test d'assimilation

Le copolymère a été utilisé comme substrat carboné pour des cultures de *Candida tropicalis* de durée plus importante, et analysé en chromatographie liquide de façon comparative, après 15 jours de culture.

L'analyse de ces résultats montre qu'environ 72,5 % du copolymère a été dégradé par le micro-organisme au cours des 15 jours de culture. Le lavage de la biomasse, par des solutions salines ne révèle aucune trace de polymère, preuve qu'il y a bien eu biodégradation, et non adsorption du polymère sur celle-ci.

Complexation

Les copolymères obtenus sont solubilisés dans la soude 0,1 M avant analyse, puis ramenés au pH du test. Le niveau de calcium mesurable après

7 jours de contact indique l'aptitude du polymère évalué à inhiber sa précipitation sous forme de CaSO_4 . Le tableau ci-après indique que l'effet persiste jusqu'à 0,25 ppm de copolymère AA/isoprène dans les conditions du test, et jusqu'à une valeur voisine pour le polyacrylate de référence, alors

5 qu'aucun effet n'est mesuré pour le témoin.

Référence	ppm	Teneur en Ca^{2+} + en ppm à $t = 0$	Teneur en Ca^{2+} + en ppm à $t = 7$ jours
	0,05	2260	1590
BG70	0,25	2290	2290
	0,5	2290	2270
	0,1	1860	890
Norasol 4500	0,4	1780	1530
	1	1790	1680
Témoin		1930	940

Ces résultats permettent de conclure que les nouveaux polymères AA/isoprène manifestent vis-à-vis du calcium un pouvoir équivalent à celui d'un polyacrylate de référence comme le Norasol 4500.

REVENDICATIONS

1. Polymère hydrophile à biodégradabilité améliorée caractérisé en ce qu'il renferme :

- 5 - de 70 à 99 % en poids de motifs dérivés par polymérisation d'au moins un monomère A portant une fonction acide carboxylique ou une fonction équivalente,
- de 1 à 30 % en poids de motifs dérivés par polymérisation d'au moins un monomère B portant un groupe riche en électron ou une fonction
- 10 susceptible d'introduire un groupe riche en électron dans la chaîne principale, et
- de 0 à 29 % en poids de motifs dérivés par polymérisation d'au moins un monomère C copolymérisable avec A et B, mais différent de A et de B.

15

2. Polymère hydrophile selon la revendication 1 caractérisé en ce que le monomère A est choisi dans le groupe constitué de monomères portant au moins un acide carboxylique et leurs dérivés tels que l'anhydride maléique, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide

20 fumarique, l'acide maléique, et leurs sels.

3. Polymère hydrophile selon la revendication 2 caractérisé en ce que le monomère A est l'acide acrylique.

25

4. Polymère hydrophile selon la revendication 1 à 3 caractérisé en ce que le monomère B est choisi dans le groupe constitué :

 par les monomères portant deux doubles liaisons conjuguées tels que le butadiène, l'isoprène, le chloroprène, le diméthylbutadiène, le cyclohexadiène, l'acide butadiène carboxylique et l'acide butadiène

30 dicarboxylique, et

 par les monomères portant une triple liaison tels que l'acétylène l'acide acétylène carboxylique et l'acide acétylène dicarboxylique.

35

5. Polymère hydrophile selon la revendication 4 caractérisé en ce que le monomère B est l'isoprène.

6. Polymère hydrophile selon l'une de revendications 1 à 5
caractérisé en ce que le monomère C est choisi dans le groupe contenant
les monomères copolymérisables avec A et B tels que les monomères
vinyliques, acryliques, styréniques et leurs dérivés, mais différents de A et
5 de B.

7. Utilisation de polymère hydrophile selon l'une des revendications
1 à 6 dans les compositions pour la détergence.

10 8. Polymère hydrophile selon l'une quelconque des revendications 1
à 6 caractérisé en ce qu'il est réticulé par un agent difonctionnel pour
former un polymère carboxylique pouvant être utilisé comme
superabsorbant.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 99/01279

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F220/04 C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08F C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 21 25 461 A (BORG-WARNER CORP.) 2 December 1971 (1971-12-02) claim 1	1,2,4-7
X	DE 19 20 850 A (BORG-WARNER CORP.) 20 November 1969 (1969-11-20) claim 1	1,2,4-7
A	EP 0 430 574 A (ROHM AND HAAS CO.) 5 June 1991 (1991-06-05)	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 August 1999

Date of mailing of the international search report

19/08/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01279

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2125461 A	02-12-1971	FR 2095194 A IT 988534 B ZA 7103270 A	11-02-1972 30-04-1975 29-11-1972
DE 1920850 A	20-11-1969	FR 2006976 A GB 1260515 A	02-01-1970 19-01-1972
EP 430574 A	05-06-1991	AU 6683090 A CA 2029633 A CN 1052485 A FI 905753 A JP 3188116 A PT 95965 A	30-05-1991 23-05-1991 26-06-1991 23-05-1991 16-08-1991 13-09-1991

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de Internationale No
PCT/FR 99/01279

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08F220/04 C11D3/37

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C08F C11D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 21 25 461 A (BORG-WARNER CORP.) 2 décembre 1971 (1971-12-02) revendication 1	1,2,4-7
X	DE 19 20 850 A (BORG-WARNER CORP.) 20 novembre 1969 (1969-11-20) revendication 1	1,2,4-7
A	EP 0 430 574 A (ROHM AND HAAS CO.) 5 juin 1991 (1991-06-05)	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 août 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/08/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cauwenberg, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De de Internationale No

PCT/FR 99/01279

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 2125461 A	02-12-1971	FR 2095194 A IT 988534 B ZA 7103270 A	11-02-1972 30-04-1975 29-11-1972
DE 1920850 A	20-11-1969	FR 2006976 A GB 1260515 A	02-01-1970 19-01-1972
EP 430574 A	05-06-1991	AU 6683090 A CA 2029633 A CN 1052485 A FI 905753 A JP 3188116 A PT 95965 A	30-05-1991 23-05-1991 26-06-1991 23-05-1991 16-08-1991 13-09-1991